مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران
سال بیست و هفتم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۸، از صفحهٔ ۵۹۷ تا ۶۰۸
انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

تغییرات شیمیایی و ریزساختاری رس‌های سپیولایت و ورمی‌کولایت در اثر جذب عناصر نیکل و روی

نگین ربیعی، سهیلا سادات هاشمی *

گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۵/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۱۰/۱)

چکیده: از روش‌های کنترل آلودگی فلزات سنگین، استفاده از کانی‌های رسی به عنوان جاذب است. در این پژوهش، ویژگی‌های ریزساختاری کانی‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت پس از جذب عناصر نیکل و روی بررسی شد. جهت انجام آزمایش جذب، از چهار تیمار ورمی‌کولیت، ورمی‌کولیت + خاک شنی، سپیولیت و سپیولیت + خاک شنی با شش غلظت ۰، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۵ مولار محلول روی و نیکل استفاده شد. نتایج هم‌دماهای جذب نشان داد که عنصر نیکل، با معادله لانگ‌مویر و عنصر روی با معادله فروندلیچ برازش بهتری داشتند. افزون بر آن، عنصر نیکل در رس سپیولیت و عنصر روی در رس ورمی‌کولیت با جذب بیشتری همراه بودند. نتایج پراش پرتوی ایکس نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده روی و نیکل، صفحات کانی از هم فاصله گرفته و در نتیجه ساختار کانی دچار تغییر شده است. به‌طور کلی نتیجه‌گیری می‌شود که هر دو رس نقش بسیاری در جذب آلاینده‌ها داشته و ریزساختار آنها عامل اصلی این سازوکار است.

واژه‌های کلیدی: *جذب؛ فاصله بین‌لایه‌ای؛ آلاینده؛ کانی‌های رسی.*

مقدمه

برخی از فلزات سنگین مانند کبالت، مس، مولیبدن، وانادیوم، روی و نیکل به مقدار بسیار ناچیز برای ادامه رشد و بقای انسان، حیوانات و گیاهان نیاز هستند، اما مقادیر بالای آنها بسیار سمی است [۱]. روی و نیکل دو فلز سنگین هستند که در طبیعت یافت می‌شوند. مقدار طبیعی روی در بسیاری از فرآورده‌های کشاورزی و گیاهان مرتعی حدود ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک است [۲]. با اینکه روی عنصر حیاتی برای همه جانداران زنده است، مقادیر بیش از ۵۰۰ میلی‌گرم آن در هر کیلوگرم ماده خشک گیاهان می‌تواند برای جاندارانی که از آن تغذیه می‌کنند، مسمومیت ایجاد کند [۳]. نیکل نیز در زمین‌های نزدیک شهر، مناطق صنعتی و در زمین‌های کشاورزی که با لجن فاضلاب آبیاری می‌شوند، به‌عنوان یک مشکل زیست محیطی به شمار می‌آید و مقدار آن در خاک‌های مختلف بین ۲ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است [۴].

از جاذب‌های عناصر سنگین که برای کاهش آلودگی این فلزات استفاده می‌شود، می‌توان به مواد آلی، اکسیدها و اکسی-هیدروکسی‌های آهن، منگنز، آلومنیوم و رس‌های آلومینوسیلیکاته اشاره کرد [۵]. از جمله رس‌های مهمی که می‌توانند در این زمینه کاربرد داشته باشند، می‌توان از سپیولایت و ورمی‌کولایت نام برد. ورمی‌کولیت دارای ساختار لایه‌ای ۲:۱ و سطح ویژه قابل توجهی (حدود ۱۰۰ $\frac{m^2}{g}$) است [۶]. ورمی‌کولیت از آنجاکه قابلیت انبساط و ورقه‌ورقه شدن دارد، یک ماده متخلخل است [۷] و از آن در تصفیه‌خانه فاضلاب‌ها به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف فلزات

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۸۱۳۲۳۵۵۳۳۸، پست الکترونیکی: S.Hashemi@malayeru.ac.ir

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]

سنگین استفاده می‌شود. ورمی‌کولیت دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالا در میان کانی‌های رسی خاک است [۸]. سپیولیت نیز از مجموعه کانی‌های ۲:۱ است. سطح ویژه این کانی بسیار بالاست (۳۹۲ $\frac{m^2}{gr}$) و این کانی برخلاف سایر رس‌ها (که دارای ساختار لایه‌ای هستند)، ساختار بلورین زنجیرمانند (الیافی) دارد [۹]. قدرت جذب بالای این کانی سبب شده است که بتوان از آن برای کاهش انتقال عناصر سمی سنگین ناشی از پساب‌های صنعتی به آب‌های زیرزمینی استفاده نمود [۱۰]. پژوهشگرانی نشان دادند که در خاک‌های مناطق خشک با رس‌های الیافی (پالیگورسکیت و سپیولیت)، با افزایش شوری تغییر محسوسی در دانه‌بندی دیده نشده است و علت آن را جاذب بودن رس‌های الیافی دانستند، که سدیم را جذب و نقش آن را در تغییر دانه‌بندی حذف کرده است [۱۱].

جذب فلزات سنگین بر رس‌ها می‌تواند ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و حتی شیمیایی رس‌ها را دستخوش تغییر کند. در پژوهشی نشان داده شده است که با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین مس شدت قله پراشی کائولینایت کاهش یافته است که علت آن می‌تواند تغییر ساختار کائولینایت در نتیجه جذب مس بر سطوح بلوری آن باشد [۱۲]. لیا و همکاران [۱۳] دریافتند که با افزایش غلظت سزیم، ضخامت لایه دوگانه و لایه هیدراته ذرات خاک کاهش می‌یابد. این فرآیند منجر به پخش یون‌ها و کاهش دافعه اسمزی و افزایش نیروی جذب واندروالسی در بین ذرات می‌شود. پژوهشگرانی نیز نشان دادند که با افزودن سرب، کادمیوم و روی به زئولیت با سیستم بلوری تک میل، این کانی تغییر شکل داده و به شکل کلینوپتیلولیت تغییر یافته است. آنها همچنین گزارش کردند که این عناصر در ساختار کانی قرار گرفته و با تغییر چگالی و واحد سلولی، شدت قله‌های پراشی را کاهش می‌دهند [۱۴].

پارامترهای مؤثر بر جذب عناصر سنگین در خاک بسیار متفاوت است. در پژوهشی پیرامون اثر pH و لیگاندهای آلی دیده شده است که با کاهش pH و افزایش قدرت یونی، جذب یون‌های فلزی بر روی ورمی‌کولیت کاهش می‌یابد [۱۵]. هم-چنین شیخ حسینی و همکاران [۱۶] نشان دادند که الگوی جذب بستگی به نوع کانی و غلظت فلزات محلول دارد. جذب فلزات با افزایش غلظت از ۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای کانی پالی‌گورسکیت افزایش نشان داده است. پژوهشگرانی نیز گزارش کردند که ظرفیت خاک برای جذب فلزات سنگین با ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک نیز در ارتباط است. با افزایش CEC، جایگاه‌های تبادلی بیشتری از مواد معدنی فلزات سنگین را جذب کرده و قابلیت دسترسی را افزایش می‌دهند [۱۷]. در پژوهشی پیرامون اثر pH، قدرت یونی و اسید هومیک بر جذب کادمیوم و سرب بر ورمی‌کولیت آشکار شد که جذب کادمیوم به شدت بستگی به pH دارد و بیشینه جذب آن در pH = ۷ بود. بیشترین میزان جذب سرب در pH = ۵ رخ داد، و در این pH، سازوکار غالب جذب، تبادل یونی بود [۱۸]. در پژوهشی نیز مشخص شد که در جذب و رهاسازی منیزیم از رس سپیولایت، اندازه ذرات کانی و pH نقش تعیین کننده‌ای دارند [۱۹].

آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی به فلزات سنگین امروزه بعنوان یک مشکل شایع، محیط زیست و سلامت انسان را به مخاطره انداخته است. کانی سپیولیت در مناطق خشک دنیا و در عرض جغرافیایی ۳۰ تا ۴۰ درجه نیمکره شمالی (از جمله در کشور ما، معدن فریمان در شمال شرق ایران) به وفور یافت می‌شود و این کانی و کانی ورمی‌کولیت دارای سطح ویژه و قدرت تبادل کاتیونی بسیار بالایی هستند بنابراین در این پژوهش، اثر فلزات سنگین روی و نیکل بر ویژگی‌های ساختاری و جذب رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت بررسی شد تا مشخص شود که چگونه این دو رس می‌توانند نقش تعیین کننده‌ای در جذب عناصر سنگین داشته باشند.

مواد و روش‌های بررسی

در این پژوهش از دو نمونه رس ورمی‌کولیت و سپیولیت و یک خاک شنی استفاده شد. رس‌های ورمی‌کولیت و سپیولیت مورد استفاده از معدن گل‌گهر سیرجان و معدن فریمان در شمال شرق ایران با درجه خلوص ۸۰ تا ۹۰ درصد تهیه شدند. نمونه خاک شنی مربوط به منطقه ازندریان شهرستان ملایر است. از خاک شنی به منظور نشان دادن نقش رس‌ها در میزان جذب استفاده شد. نمونه‌ها در هوا خشک شدند، و رس ورمی‌کولیت از الک ۱۴۰ مش، رس سپیولیت از الک ۳۵ مش و خاک شنی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند.

آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی

ظرفیت تبادل کاتیونی رس‌ها (CEC) [۲۰]، مقدار کربنات کلسیم معادل [۲۱]، pH خاک [۲۲] و رسانندگی الکتریکی (EC) [۲۳] با روش‌های بیان شده در مراجع اشاره شده و

سطح ویژه رس‌ها با استفاده از روش برونار- اسمیت – تلر[1] (BET) برپایه جذب N_2 [۲۴]، اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های هم‌دمای جذب

برای انجام آزمایش‌های جذب، غلظت متفاوت از محلول نیترات روی $Zn(NO_3)_2$ و نیترات نیکل $Ni(NO_3)_2$ با غلظت‌های ۰، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۵ مولار در محلول زمینه‌ای $NaNO_3$ ۰/۰۱ مولار با pH = ۵ تهیه شدند. سپس ۱ گرم از هر کدام از رس‌های ورمی‌کولیت و سپیولیت و ۰/۵ گرم از رس‌ها بهمراه ۰/۵ گرم خاک شنی بطور جداگانه وزن شده و در لوله‌های سانتریفوز دربدار پلی‌اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به هر یک از نمونه‌ها، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت یاد شده از عناصر افزوده شد. نمونه‌ها نخست به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند، سپس برای ۲۰ ساعت درون انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتیگراد گذاشته و مجددا به مدت ۲ ساعت، شیک شدند. سپس لوله‌ها را به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوز شده و محلول رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. غلظت عناصر روی و نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. آزمایش سه بار تکرار شد. برای محاسبه مقدار روی و نیکل جذب شده، غلظت روی و نیکل اندازه‌گیری شده از دستگاه جذب اتمی از مقدار کل روی و نیکل اضافه شده کسر گردید. سپس داده‌های بدست آمده به معادلات فروندلیچ[2]، لانگمیر[3] و تمکین[4] برازش داده شدند (به ترتیب رابطه‌های ۱، ۲ و ۳).

$$q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (۱)$$

$$\frac{x}{m} = \frac{kcb}{1+kc} \quad (۲)$$

$$x = k_1 + k_2 \ln c \quad (۳)$$

در این روابط، q_e مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، K_f ثابت فروندلیچ و n ثابتی (بدون بعد) بیان کننده شدت و درجه برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده است. $\frac{x}{m}$ مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جذب کننده (میلی‌گرم بر گرم)، k ضریب متناسب با انرژی پیوندی جذب شونده به جذب کننده، و ضریب b بیشینه مقدار جذب شونده توسط جاذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، C غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و K_1 و K_2 ثابت‌های معادله هستند. همه کارهای آماری با برنامه‌های Excel و 21 SPSS در محیط ویندوز انجام شد.

بررسی کانی‌شناسی

برای تهیه طیف‌های پراش پرتوی ایکس (XRD) رس‌ها پیش و پس از آزمایش‌های هم‌دمای جذب، از پراش‌سنج مدل ۳۰۰ Unisantis xmd با توقف ۰/۵ ثانیه و زاویه ۵ تا ۵۰ درجه با کاتد مسی استفاده شد. همه تغییرات مربوط به رس‌های ورمی-کولیت و سپیولیت و تفسیر پراش نگاشت‌ها بر اساس مرجع استاندارد صورت گرفت [۲۵].

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک شنی و رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت در جدول ۱ ارائه شده است. مقدار کربنات کلسیم در رس سپیولیت ۲۳ درصد، در رس ورمی-کولیت ۱۶/۲۵درصد و در خاک شنی ۲۲/۶ درصد است. حضور کربنات‌کلسیم در رس‌ها باعث کاهش درجه خلوص آنها شده است. مقدار EC در خاک شنی و رس‌ها بسیار کم بدست آمد (جدول ۱). ظرفیت تبادل کاتیونی در رس ورمی‌کولایت بالاترین مقدار (۷۵ سانتی‌مول بر کیلوگرم) و در خاک شنی کمترین میزان (۷ سانتی‌مول برکیلوگرم) محاسبه شد. چنان که دیده می‌شود رس سپیولایت بیشترین سطح ویژه (۲۱۰ مترمربع در هر گرم) را داراست. گفتنی است که خاک شنی حدود ۷۰ درصد شن دارد.

شکل ۱ پراش نگاشت مربوط به دو رس تهیه شده از معادن پیش از آلوده شدن را نشان می‌دهد که حضور هر دو رس را تایید می‌کند.

بررسی هم‌دمای جذب روی

بررسی هم‌دمای جذب روی نشان می‌دهد که برای رس ورمی-کولیت، معادله تمکین در بیشتر موارد، توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب روی داشته است. مقایسه ضریب تبیین معادله تمکین (r^2 = ۰/۶۹) نشان می‌دهد که این معادله نسبت به معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۵) برای رس ورمی‌کولیت بهترین برازش را داشته است (جدول ۲). هم‌چنین برای نمونه رس ورمی‌کولیت به همراه خاک شن، معادله تمکین با ضریب تبیین (r^2 = ۰/۷۹)، برازش بهتری نسبت به معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۵۶) داشته است. معادله لانگ‌مویر نتوانست میزان جذب روی را برای رس ورمی‌کولایت بخوبی توصیف کند.

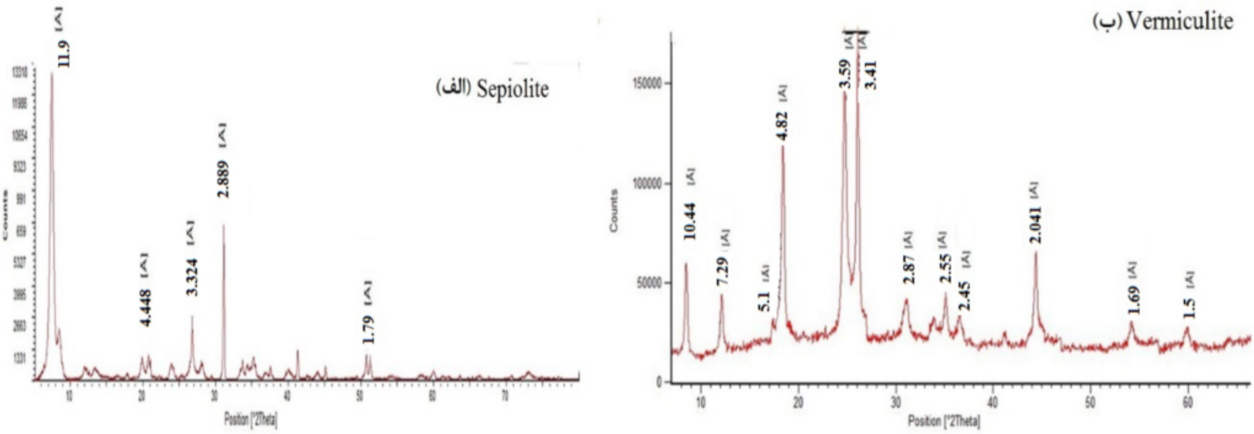
---

1 - Brunauer- Emmett-Teller
2 - Freundilch
3 - Langmuir
4 - Temkin

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]

جدول ۱ برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رس‌های سپیولیت، ورمی‌کولیت و خاک شنی.

نوع خاک	pH	کربنات کلسیم معادل (٪)	رسانندگی الکتریکی dS/m	ظرفیت تبادل کاتیونی $cmol_c kg^{-1}$	سطح ویژه m^2/gr
رس ورمی‌کولیت	۹/۱	۱۶/۲۵	۰/۲	۷۵	۱۰۷
رس سپیولیت	۸/۳	۲۳	۰/۱	۲۳	۲۱۰
خاک شنی	۷/۹	۲۲/۶	۰/۱	۷	-



شکل ۱ پراش نگاشت پرتوی ایکس از رس‌های الف) سپیولایت و ب) ورمی‌کولایت.

جدول۲ پارامترهای معادلات فروندلیچ و تمکین در جذب روی، توسط رس‌ها و رس بهمراه خاک شنی.

	فروندلیچ			تمکین		
	k_F (L/Kg)	1/n	r^2	k_2	k_1	r^2
ورمی‌کولیت	۰/۰۴۲	۰/۷۰۴	۰/۵	۳۰۳۷	۷۵۳۴	۰/۷
ورمی‌کولیت به همراه خاک شنی	۰/۱۵۸	۰/۶۲۵	۰/۵۶	۸۷۹۳	۷۸۸۹	۰/۸
سپیولیت	۱۴۷/۲۳	۰/۸۳	۰/۸۹	۴۹۷۵	۵۳۸۰	۰/۵۲
سپیولیت به همراه خاک شنی	۴۵/۲۵	۱/۰۲	۰/۸۷	۸۵۴۱	۵۸۷۹	۰/۵۱

در مقابل، نتایج جدول ۲، نشان می‌دهد که برای رس سپیولیت نسبت به رس ورمی‌کولیت، معادله فروندلیچ با ضریب تبیین r^2 = ۰/۸۹ نسبت به معادله تمکین با ضریب تبیین r^2 = ۰/۵۲ برازش بهتری نشان می‌دهد. k_f فروندلیچ نشان دهنده میزان جذب در غلظت تعادلی روی است که برای رس سپیولیت ۱۴۷/۲۳ به دست آمد؛ این نشان دهنده برازش بهتر این معادله است. برای رس سپیولیت به همراه خاک شن مانند رس سپیولیت، معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۸۷) نسبت به معادله تمکین (r^2 = ۰/۵۲) برازش بهتری داشته است. مقدار k_f برای سپیولیت به همراه خاک شن ۴۵/۲۵ بدست آمد.

در مطالعه‌ی بررسی جذب کادمیوم و روی توسط کانی‌های معدنی میکروسکوپی، نشان داده شد که معادله فروندلیچ بهتر توانسته است جذب کادمیوم و روی را توصیف کند [۲۶].

همچنین در پژوهشی پیرامون حذف فلزات سنگین از سطح کانی گلوکونایت، داده‌های جذب فلز روی و سرب با معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند و دیده شد که معادله فروندلیچ توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب روی و سرب داشته است [۲۷].

چنان که در جدول ۲ دیده می‌شود، میزان جذب در رس سپیولیت به تنهایی تقریبا سه برابر بیش از سپیولایت بهمراه خاک شن است. افزایش مقدار نسبی رس سپیولیت (۱ گرم) در مقایسه با رس بهمراه خاک شن (۰/۵ گرم)، بدلیل سطح ویژه بیشتر سپیولیت نقش عمده‌ای در میزان جذب داشته است.

پژوهشگرانی [۲۸]، در بررسی توانایی کانی سپیولیت در کاهش آبشویی سرب و روی، نشان دادند که کانی سپیولیت آبشویی عناصر سرب و روی را کاهش می‌دهد. آنها در کل به

این نتیجه رسیدند که استفاده از کانی سپیولیت می‌تواند راهکار مناسبی در جهت جذب و کاهش انتقال عناصر سرب و روی به آب‌های زیرزمینی باشد.

بررسی همدمای جذب نیکل

در بررسی هم‌دمای جذب نیکل دیده شد که معادله لانگمویر در بیشتر موارد، توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب نیکل داشته است و معادله تمکین توصیف قابل قبولی در جذب نیکل نشان نداد. در مورد رس ورمی‌کولیت مقایسه ضریب تبیین معادله لانگمویر (r^2 = ۰/۹۷) نشان می‌دهد که این معادله نسبت به معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۵۳) برازش بهتری داشته است (جدول ۳). برای رس ورمی‌کولیت به همراه شن نیز معادله لانگمویر با ضریب تبیین r^2 = ۰/۹۴ برازش بهتری نسبت به معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۴۲) داشته است. همانطور که در جدول ۳ دیده می‌شود، بیشترین جذب در رس ورمی‌کولیت به تنهایی b = ۷۲۰۰mg/kg و در رس به‌همراه خاک شن ۴۸۱۴ mg/kg است. حضور رس خود به تنهایی میزان جذب را بسیار بالا نشان می‌دهد. می‌توان گفت که نصف شدن مقدار رس در مجموع رس و خاک شنی، میزان جذب را تقریبا نصف کرده است.

در بررسی جذب مس بر رس‌های بنتونیت اصلاح شد دیده شد که معادله لانگمویر جذب مس را بهتر از معادله فروندلیچ توصیف کرده است [۲۹].

برای رس سپیولیت نیز نتایج نشان می‌دهد که معادله لانگمویر با ضریب تبیین r^2 = ۰/۹۷ نسبت به معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۸) برازش بهتری داشته است (جدول ۳). چنان که دیده می‌شود، مقدار b در معادله لانگمویر که نشان‌دهنده بیشینه جذب است، برای رس سپیولیت (۱۱۲۵۰ mg/kg) بیشتر از رس سپیولیت به همراه شن (۶۲۷۳/۵ mg/kg) است از این رو می‌توان گفت که رس سپیولایت به تنهایی نسبت به رس همراه خاک شنی دو برابر جذب بیشتری داشته است. نصف شدن مقدار سپیولیت در مجموع رس سپیولیت و خاک شنی، منجر به نصف شدن تقریبی بیشینه جذب شده است. برای رس سپیولیت به همراه خاک شنی نیز معادله لانگمویر با ضریب تبیین r^2 = ۰/۹۷ برازش بهتری نسبت به معادله فروندلیچ (r^2 = ۰/۷) داشته است.

به‌طور کلی بررسی هم‌دماهای جذب نشان دادند که عنصر نیکل در هر دو رس، با معادله لانگمویر بخوبی توصیف شده، اما عنصر روی با معادله فروندلیچ توصیف بهتری داشته است.

همچنین گزارش شده است که معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ توصیف قابل قبولی از میزان حذف عناصر سنگین توسط رس طبیعی زئولیت دارند [۳۰].

مقایسه منحنی‌های همدمای جذب روی توسط رس‌ها و رس‌ها بهمراه خاک شنی

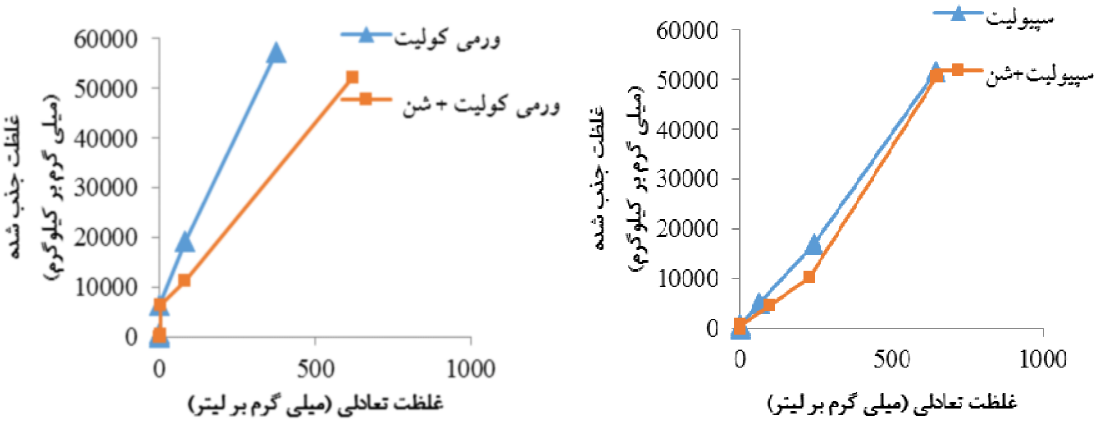
شکل ۲ اثر کانی ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه خاک شنی را بر میزان جذب روی نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود در غلظت‌های‌پایین، تفاوت چندانی بین نمونه‌های ورمی‌کولیت خالص و ورمی‌کولیت به همراه شن، وجود ندارد. در حالی‌که در غلظت‌های بالا، اثر ورمی‌کولیت خالص بر جذب بیشتر بود. در غلظت‌های پایین روی، به دلیل زیاد بودن تعداد جایگاه‌های جاذب، جذب روی توسط ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه خاک شن تفاوت چندانی ندارد. اما با افزایش غلظت روی، بدلیل بالا بودن سطح ویژه و ظرفیت تبادلی رس ورمی‌کولیت خالص، جذب روی، در غلظت‌های بالا توسط ورمی‌کولیت بیشتر از ورمی‌کولیت به همراه خاک شنی است.

در پژوهشی پیرامون حذف نیکل توسط رس بنتونیت، دیده شد که با افزایش میزان جاذب، حذف نیکل افزایش یافته است [۳۱].

جدول ۳ پارامترهای معادلات فروندلیچ و لانگمویر در جذب نیکل توسط رس‌ها و رس بهمراه خاک شنی.

	فروندلیچ			لانگمویر		
	k_F (L/Kg)	1/n	r^2	k_L	b (mg/kg)	r^2
ورمی‌کولیت	۲۱۵/۷۷	۰/۶۰۹	۰/۵۳	۰/۰۰۸	۷۲۰۰	۰/۹۷
ورمی‌کولیت به همراه خاک شنی	۱۳۴/۲۷	۰/۶۰۲	۰/۴۲	۰/۰۰۷	۴۸۱۴	۰/۹۴
سپیولیت	۳۸	۰/۹۷	۰/۸	۰/۰۰۲۱	۱۱۲۵۰	۰/۹۷
سپیولیت به همراه خاک شنی	۳۲	۱	۰/۷	۰/۰۰۱۵	۶۲۷۳/۵	۰/۹۷

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]



شکل ۲ مقایسه میزان جذب روی در تیمارهای متفاوت رسی

چنان که در شکل ۲ دیده می‌شود در غلظت‌های پایین، سپیولیت خالص نسبت به سپیولیت به همراه خاک شنی در جذب روی موثرتر بوده است و در غلظت‌های بالا تفاوت چندانی نداشتند. در غلظت‌های پایین، به دلیل اینکه سطح ویژه سپیولیت خالص بیشتر از سپیولیت به همراه خاک شنی است، میزان جذب روی توسط آن بیشتر است؛ اما در غلظت بالا که همه سطوح جذب پر شده‌اند، تفاوتی بین آن‌ها دیده نشد. مقادیر بیشتر کانی سپیولیت جذب روی را بیشتر افزایش داده است، چرا که مقدار رس در تیمار سپیولیت تنها نسبت به سپیولیت به همراه خاک شنی دو برابر بوده است، در نتیجه، جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش یافته است و جذب توسط تیمار سپیولیت بیشتر شده است.

پژوهشگران دیگری نیز گزارش کردند که میزان جذب سرب از محلول، بسته به مقدار کانی به کار رفته متفاوت است و با افزایش مقدار کانی، جذب سرب از محلول افزایش یافته است [۳۲]. در واقع با افزایش مقدار سپیولیت و زئولیت در سوسپانسیون، تعداد جایگاه‌های فعال و قابل دسترس برای جذب کاتیون‌های فلزی موجود در محلول افزایش یافته و در پی آن، کارایی کانی در جذب سرب نیز افزایش می‌یابد.

شکل ۳ اثر کانی سپیولیت و ورمی‌کولیت را بر میزان جذب روی نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، میزان جذب روی توسط ورمی‌کولیت در غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار، ۷۸/۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در غلظت ۰/۰۵ مولار، ۵۷۱۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده است، در حالی که میزان جذب روی توسط سپیولیت در غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار، ۹۱/۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در غلظت ۰/۰۵ مولار، ۵۱۷۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. از این رو می‌توان گفت که با افزایش غلظت، جذب روی توسط دو کانی (سپیولیت و ورمی‌کولیت) افزایش یافته است.

در غلظت‌های بالا، عامل اصلی جذب ظرفیت تبادل کاتیونی است. بنابراین به دلیل بالاتر بودن ظرفیت تبادل کاتیونی ورمی‌کولیت نسبت به سپیولیت، در غلظت‌های بالا رس ورمی-کولیت در جذب موثرتر است. می‌توان گفت که روی بیشتر بوسیله تبادل یونی جذب کانی‌ها می‌شود و چون تبادل یونی در رس ورمی‌کولیت بدلیل ظرفیت تبادل کاتیونی آن، نسبت به سپیولیت بالاتر است، بنابراین رس ورمی‌کولیت در جذب روی نسبت به سپیولیت قوی‌تر عمل می‌کند. همچنین اثر رقابتی روی با منیزیم موجود در ساختار ورمی‌کولیت می‌تواند دلیل دیگری برای این امر باشد. پژوهشگرانی دیگر نیز، سازوکار غالب برای جذب فلزات سنگین در غلظت‌های بالا را به تبادل یونی نسبت داده‌اند [۳۳].

مقایسه منحنی‌های همدمای جذب نیکل توسط رس‌ها و رس به همراه خاک شنی

در شکل ۴ اثر کانی ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه شن را بر میزان جذب نیکل نشان داده شده است، چنان که دیده می-شود، مانند عنصر روی با افزایش غلظت نیکل، جذب توسط ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه خاک شنی افزایش یافته است، اما در غلظت‌های بالا، جذب توسط ورمی‌کولیت بیشتر از ورمی‌کولیت به همراه شن است. در غلظت‌های پایین نیکل، عامل اصلی جذب سطح ویژه است. نیکل با غلظت کم نیکل بر سطوح داخلی و خارجی ورمی‌کولیت جذب شده و با افزایش غلظت آلاینده، رس ورمی‌کولایت بدلیل داشتن سطح ویژه بیشتر و تبادل کاتیونی بالاتر نسبت به خاک شنی به همراه رس ورمی‌کولیت، دارای جذب بیشتری است. اما در غلظت‌های بالا، بدلیل پر شدن همه سطوح و جایگاه‌های تبادل یونی، میزان جذب ثابت مانده است.

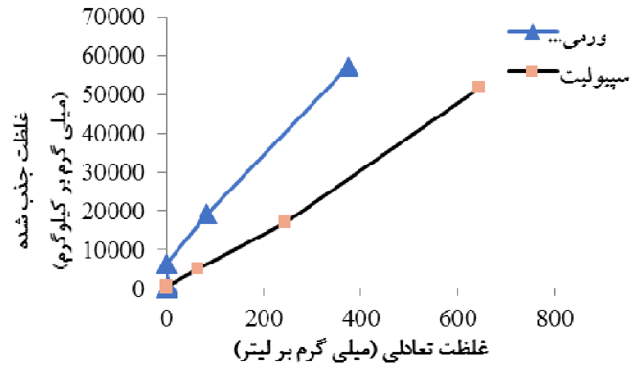
[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]

در پژوهشی پیرامون جذب نیکل بر مونت‌موری‌لونیت دیده شد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت فلز افزایش می‌یابد، در حالی‌که پس از یک غلظت معین میزان جذب ثابت می‌ماند [۳۴]. همچنین در پژوهشی دیگر، گزارش شده است که با افزایش غلظت فلز، میزان جذب افزایش می‌یابد ولی در غلظت-های بالا بازده جذب کاهش می‌یابد [۳۵].

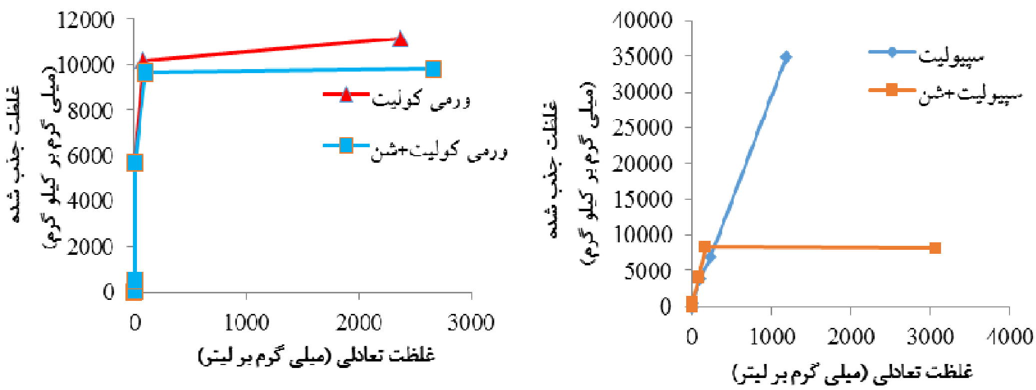
شکل ۴ اثر کانی سپیولیت و سپیولیت به همراه خاک شنی را نیز بر میزان جذب نیکل نشان می‌دهد. در غلظت‌های پایین، مقدار نیکل در دسترس کم و سطح ویژه زیاد و بنابراین جایگاه فعال زیاد است، بنابراین تفاوتی در جذب توسط سپیولیت و سپیولیت به همراه خاک شنی دیده نمی‌شود. با افزایش غلظت فلز نیکل، از آنجا که سپیولیت دارای تعداد جایگاه فعال بیشتری نسبت به سپیولیت به همراه خاک شنی است، بنابراین جذب در آن بیشتر است. افزایش غلظت آلاینده در رس سپیولیت خالص هم‌چنان جذب بالاتر را نشان داده، در صورتی که شکل منحنی در رس به‌همراه خاک شن با افزایش غلظت آلاینده ثابت مانده است.

بررسی جذب نیکل توسط مونت‌موری‌لونیت نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، جذب فلز نیکل نیز افزایش یافته است [۳۶]. پژوهشگرانی نیز گزارش کردند که با افزایش جرم بنتونیت از ۰/۱ تا ۱ گرم، میزان جذب نیکل و سرب افزایش می‌یابد، و علت آن را افزایش سطح بنتونیت بیان کردند [۳۷].

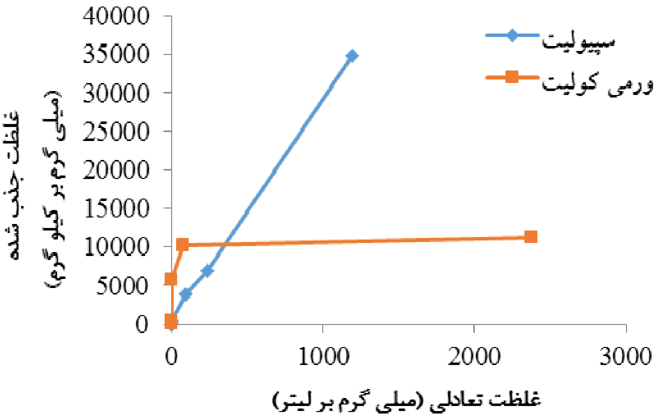
شکل ۵ اثر کانی سپیولیت و ورمی‌کولیت را بر میزان جذب نیکل نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود در غلظت‌های پایین، رس‌های ورمی‌کولیت و سپیولیت نیکل را به خوبی جذب کردند، ولی با افزایش غلظت، میزان جذب توسط ورمی-کولیت ثابت و توسط سپیولیت همچنان افزایش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که رس سپیولیت در جذب نیکل موثرتر از رس ورمی‌کولیت است. برای ورمی‌کولیت با افزایش غلظت جذب شونده بدلیل پر شدن سطوح جاذب، میزان جذب ثابت می‌ماند، اما در مورد سپیولیت با سطح ویژه بالاتر، با افزایش غلظت جذب شونده، میزان جذب هم‌چنان افزایش یافته است. شکل الیافی سپیولیت منجر به افزایش سطوح خارجی و داخلی آن می‌شود. سپیولیت به دلیل سطح ویژه دو و نیم برابری نسبت به ورمی‌کولیت، در جذب نیکل موثرتر عمل می‌کند.



شکل ۳ مقایسه میزان جذب روی توسط رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت.



شکل ۴ مقایسه میزان جذب نیکل توسط رس‌های ورمی‌کولیت و ورمی‌کولیت به همراه شن.



شکل ۵ مقایسه میزان جذب نیکل توسط رس‌های سپیولیت و ورمی‌کولیت.

هم‌چنین پژوهشگران، در بررسی جذب مس و روی بر روی رس‌های طبیعی دریافتند که برای غلظت‌های ۲۰ تا ۱۶۰ میلی‌گرم بر لیتر بازده جذب افزایش می‌یابد، ولی با افزایش غلظت، سطح جاذب اشباع شده و یون‌های فلزی نمی‌توانند جذب شوند و در یک سطح مشخص، مقدار جذب ثابت می‌ماند [۳۸].

بررسی پراش پرتوی ایکس از رس ورمی‌کولیت آلوده به فلز روی و نیکل

موقعیت قله‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نشان دهنده فاصله بین صفحات کانی‌های رسی است [۳۹]. از این رو، به منظور ارزیابی کامل‌تر اثر حضور فلزات سنگین بر ریزساختار ورمی-کولیت و سپیولیت، طیف‌های XRD نمونه‌ها پس از جذب آلاینده بررسی شد [۳۹]. شکل ۶ برخی از پراش نگاشت‌های مربوط به رس ورمی‌کولایت را در غلظت‌های متفاوت روی و نیکل نشان می‌دهد. از بین چهار غلظت به کار رفته، تنها پراش نگاشت دو غلظت برای هر عنصر نمایش داده شده است.

نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که، هرچه غلظت آلاینده افزایش می‌یابد، شدت فرازها کاهش می‌یابد. قابل توجه است که با افزایش غلظت عناصر، شدت قله‌های کربنات‌ها نیز کاهش یافته است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که کربنات‌ها در جذب روی و نیکل نیز نقش داشته‌اند. با کاهش شدت قله‌ها، فاصله بین لایه‌ها افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت فلزات، قله‌های ورمی‌کولیت افت کرده و شدت آنها کاهش یافته است. در واقع افت قله، نشان دهنده آن است که عناصر روی و نیکل در بین لایه‌ها قرار گرفته‌اند و فاصله بین لایه‌ها را بیشتر کرده‌اند.

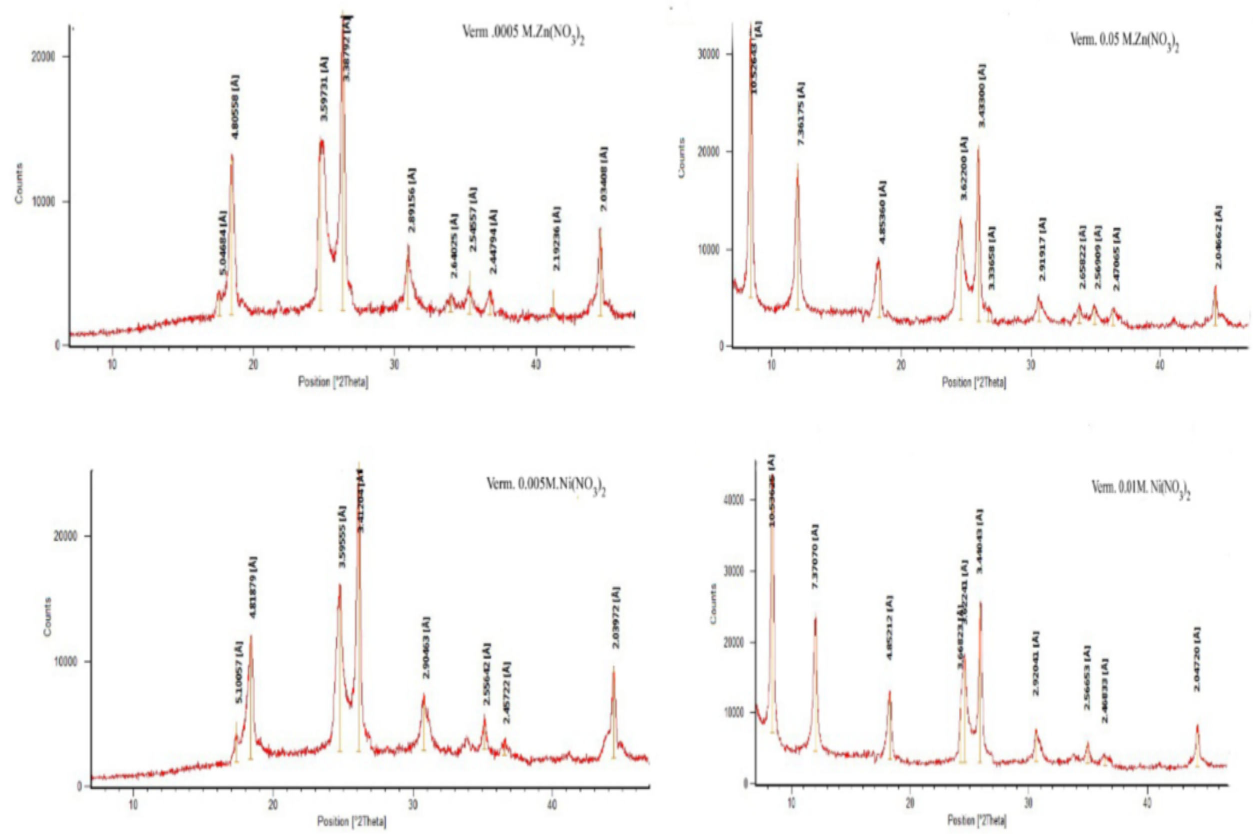
نتایج ارائه شده در شکل ۷ نشان می دهد که شدت قله سوم ورمی کولیت (۳/۵ آنگستروم) با افزایش غلظت آلاینده کاهش یافته است. و تایید می‌کند که افزایش غلظت آلاینده فلزی روی و نیکل، موجب از هم فاصله گرفتن لایه‌ها و بیشتر شدن فاصله بین لایه‌ها و در نتیجه تغییر ساختار کانی شده است. پیرو بررسی تاثیر حضور آلاینده‌های فلزی سنگین سرب و روی بر ویژگی‌های فیزیکی و ریزساختاری کائولینیت گزارش شد که با افزایش غلظت آلاینده‌ها، ساختار کانی کائولینیت به ساختار لخته‌ای تغییر یافته است [۴۰]. پژوهشگران همچنین گزارش کردند که با افزایش آلاینده سرب، شدت طول موج بنتونیت کاهش یافته است. این موضوع را می‌توان به پوشش پولک‌های رسی توسط رسوبات کربناتی فلز سنگین نسبت داد [۴۱]. گزارش دیگری نیز نشان داده که فاصله بین لایه‌های بنتونیت پس از جذب مس از ۱۳/۹۷ آنگستروم به ۱۵/۳۳ آنگستروم تغییر کرده است [۴۲].

بررسی پراش پرتو ایکس از رس سپیولایت آلوده به فلز روی و نیکل

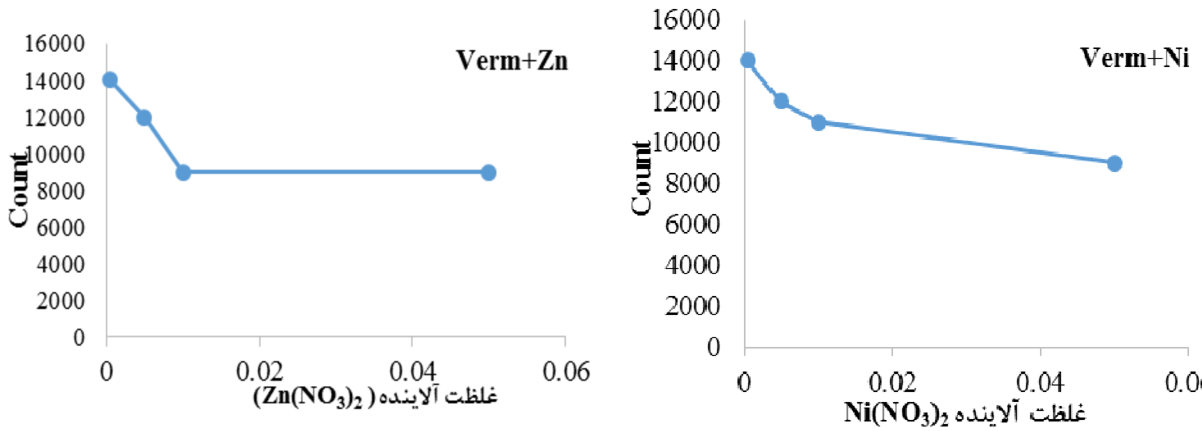
نتایج پراش پرتو ایکس از رس سپیولیت آلوده به روی و نیکل در دو غلظت بعنوان نمونه در شکل ۸ نمایش داده شده است (شکل ۸). به طور کلی با افزایش غلظت از ۰/۰۰۰۵ تا ۰/۰۵، شدت قله‌ها کاهش یافته است. همچنین قله‌های مربوط به کربنات‌ها نیز کاهش یافته است. این کاهش در واقع نشان دهنده افزایش میزان جذب توسط کانی است. با کاهش شدت قله‌ها فضای بین لایه‌ای نیز افزایش یافته و این به معنی افزایش جذب آلاینده در بین لایه‌هاست. در شکل ۹ تغییرات

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]

شدت قله پنجم (۳/۳۴ آنگستروم) مربوط به کانی سپیولیت با افزایش غلظت آلاینده روی و نیکل در هر چهار غلظت نمایش داده شده است. با افزایش غلظت آلاینده روی، شدت قله کاهش و فاصله بین لایه‌ها افزایش یافته است. با فاصله گرفتن لایه‌ها، روی (Zn) در بین لایه‌ها قرار گرفته و ساختار کانی تغییر یافته است. همچنین گزارش شده است که شدت قله‌های پراشی کائولینایت پس از آلایش به سرب کاهش یافته است [۴۳] که با نتایج این پژوهش همخوان کامل دارد.

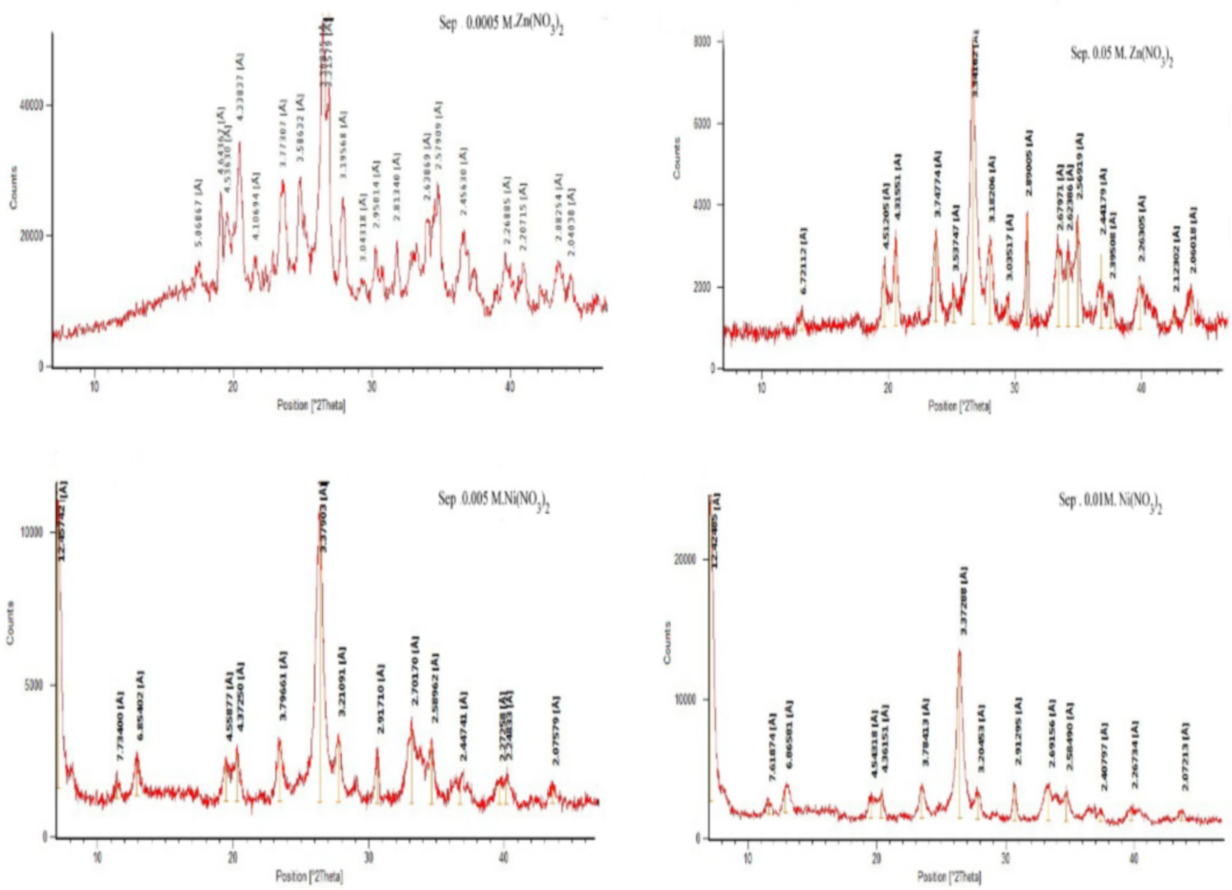


شکل ۶ چند پراش نگاشت پرتو ایکس از کانی ورمی‌کولیت با غلظت‌های مختلف روی و نیکل.

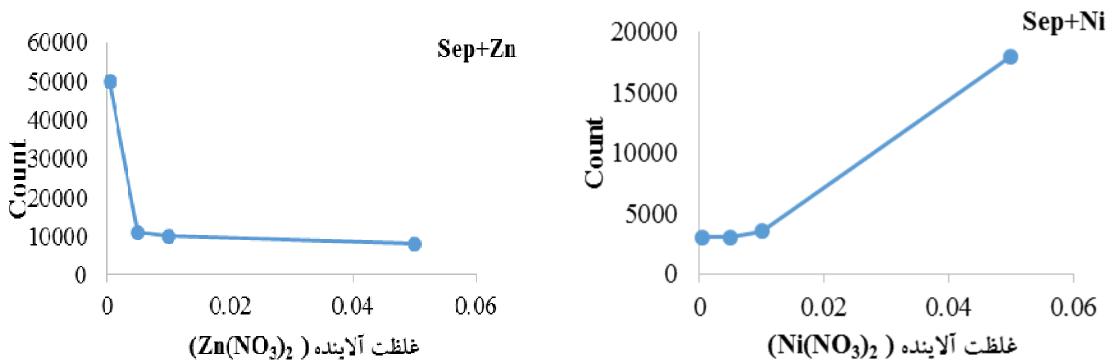


شکل ۷ تغییرات شدت قله پراشی سوم (۳/۵ آنگستروم) کانی ورمی‌کولیت با افزایش غلظت آلاینده روی و نیکل.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]



شکل ۸ چند پراش نگاشت پرتو ایکس از کانی سپیولایت با غلظت‌های مختلف روی و نیکل.



شکل ۹ تغییرات شدت قله پراشی پنجم (۳٫۳۴ آنگستروم) کانی سپیولیت با افزایش غلظت آلاینده روی و نیکل.

در سپیولیت آلوده به نیکل با افزایش غلظت آلاینده برخلاف موارد پیشین، نخست روندی ثابت دیده شد و سپس در غلظت ۰٫۰۵ میلی‌مولار شدت افزایش یافته است. افزایش شدت قله، برابر با کاهش طول موج و در نتیجه کاهش فضای بین لایه‌ای است. این روند که خلاف سایر نتایج بدست آمده در این پژوهش است می‌تواند ناشی از خطاهای آزمایش جذب باشد.

برداشت

در بررسی جذب روی دیده شد که در رس ورمی‌کولیت معادله تمکین در بیشتر موارد، توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب داشته است و در مورد رس سپیولیت معادله فروندلیچ برازش خوبی از داده‌ها را نشان داده است. در بررسی هم‌دمای جذب نیکل، نتایج نشان داد که عنصر نیکل در دو کانی رسی با معادله لانگمویر توصیف قابل قبولی از جذب را نشان داده است.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]

نتایج هم‌دمای جذب به‌طور کلی نشان داده است که رس سپیولیت در جذب نیکل و رس ورمی‌کولیت در جذب روی نقش موثرتری داشته‌اند. بررسی پراش نگاشت‌ها از رس‌های آلوده شده نشان داد که با افزایش غلظت فلز روی و نیکل، قله-های ورمی‌کولیت و سپیولیت افت کرده و شدت آنها کاهش یافته است. در واقع، با افت قله، فاصله بین لایه‌ها کانی افزایش یافته است و نشان دهنده آن است که روی و نیکل در بین لایه‌ها قرار گرفته است. نتایج برآمده از پژوهش نشان داد که در غلظت‌های پایین، عامل اصلی جذب، سطح کانی است از این رو به دلیل بیشتر بودن سطح ویژه سپیولیت نسبت به ورمی-کولیت، در غلظت‌های پایین رس سپیولیت در جذب موثر است. اما در غلظت‌های بالا، عامل اصلی جذب، تبادل کاتیونی بوده و بنابراین به دلیل بالاتر بودن ظرفیت تبادل کاتیونی در ورمی-کولیت در غلظت‌های بالا رس ورمی‌کولیت در جذب موثرتر است. هر دو رس ورمی‌کولیت و سپیولیت در جذب آلاینده‌ها از خاک اهمیت دارند و پیشنهاد می‌شود که با توجه به وجود معادن این دو کانی در کشور، از آنها برای کاهش آلایندگی در غلظت‌های متفاوت از یک آلاینده استفاده گردد.

مراجع

[1] Young N., Park H.I., *"A study on adsorption of Pb, Cu, Zn and Cd on to natural clay"*, International Journal Environmental Resource 5(2) (2011) 413-424.

[2] Who., *"Zinc Environmental Health Criteria"*, Report of the World Health Organization, Who Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva, (2001) 221p.

[3] Malakouti M.J., Homaee M., *"Soil fertility of arid and semi-arid regions*", Difficulties and solutions. 2nd. ed., Tarbiat Modares University Press, Tehran, (2005) 508p. (In Persian)

[4] Bencko V., Nickel A., *"Review of its occupational and environmental toxicology*", Journal of Hygiene Epidemiology Microbiology and Immunology 27 (2) (1983) 237- 237.

[5] Nnabo Paulinus N., *"Heavy metal contamination in soils in enyigba Pb and Zn Mines District, south eastern Nigeria using metal enrichment and pollution indices"*, International Journal of Research in Environmental Science 1(2) (2015) 48-59.

[6] Foster M.D., *"Interpretation of the composition of Vermiculites and Hydrobiotites",* Clay Mineral, 10 (1963) 70–89.

[7] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., *Handbook of clay science, 1.* Elsevier Science, Amsterdam, (2006) 1-18.

[8] Hongo T., Yoshino T., Yamazaki A., Yamasaki A., Satokawa, S., *"Mechanochemical treatment of Vermiculite in vibration milling and its effect on Lead (II) adsorption ability"*, Clay Science 70 (2012) 74–78.

[9] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., *"An Introduction to the Rock-forming Minerals"*, 2nd ed, Longman Scientific and Technical, New York, Wiley (1992) 696p.

[10] Hojati S., Khademi H., *"Physicochemical and mineralogical characteristics of sepiolite deposits of northeastern Iran",* Scientific Quarterly Journal (GEOSCIENCES) 23(90) (2013) 165-251. (In Persian)

[11] Abbaslou H., Bakhtyari S., Safipour M., *"Impact of fibrous clays and salts on arid soils engineering structural",* Iranian Society of Crystalography and Mineralogy 25(2) (2017) 341-352. (In Persian)

[12] Salwa T., Tantawy M., Qassim M., *"Characterization and application of kaolinite clay as solid phase extractor for removal of copper ions from environmental water samples"*, International Journal of Advanced Research 3 (2015) 1-21.

[13] Liao J., Jiaojiao W., Feng Y., Zhang D., Zhao J., Wen W., Yang Y., Liu N., *"Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral"*, Journal of Environmental Radioactivity 100 (2009) 914–920.

[14] Castaldi P., Santona L., Enzo S., *"Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+}, Cd^{2+} and Zn^{2+} cations"*, Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 428–434.

[15] Malandirino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E., *"Adsorption of heavy metals on Vermiculite: Influence of pH and organic ligands"*, Journal of Colloid and Interface Science 299 (2006) 537–546.

[16] Sheikhhosseini A., Shirvani M., Shariatmadari H., *"Competitive sorption of Nickel, Cadmium, Zinc and Copper on Palygorskite and Sepiolite silicate clay minerals"*, Journal Geoderma 192 (2013) 249-253.

[17] Harter R.D., Naidu R., *"An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils*", Journal Soil Science Society of America, 65(3) (2001) 597-612.

[18] Gilberto A., Masini J.C., *"Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) on to Vermiculite".* Colloids and Surfaces, Journal of Physic Chemistry Engendering 262 (2005) 33–39.

[19] Mohammadjafari F., Landi A., Hojati S., Amerikhah H., *"Release of Mg from sepiolite mineral under the influence of two organic acids*", Iranian Society of Crystalography and Mineralogy, 23(2) (2015) 321-330. (In Persian)

[DOI: 10.29252/ijcm.27.3.597]

in Lead desorption from aqueous solutions", 13 the congress of soil science, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran, (2013). (In Persian)
[33] Resmi G., Thampi S.G., Chandrakaran S., *"Impact of Lead contamination on the engineering properties of clay soil"*, Journal of Geology 77 (1) (2011) 42–46.
[34] Ijagbemi C.O., Baek M.H., Kim D.S., *"Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions"*, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 538–546.
[35] Coruh S., Ergun O.N., *"Ni^{2+} removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: kinetic and isotherm studies"*, Environmental Progress and Sustainable Energy 28 (2009) 162–172.
[36] Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., *"Adsorption of Ni (II) on clays. Journal of Colloid and Interface Science"* 295 (2005) 21–32.
[37] Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H., *"Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption on to natural bentonite from aqueous solutions*", Journal of Colloid and Interface Science 286 (2005) 43-52.
[38] Veli S., Bilge A., *"Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural* clay", Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 226–233.
[39] Moore D.M., Reynolds R.C., *"X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals"*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, (1997) 819-842.
[40] Ouhadi V.R., Rafiee F., *"Impact of heavy metal contaminants of lead and zinc on the physical and microstructure of kaolinite",* Iranian Society of Crystalography and Mineralogy 17 (1) (2009) 55-64. (In Persian).
[41] Ouhadi V.R., Hamidi S., Amiri M., *"Impact of Heavy Metal Contaminants on Coefficient of Variations of Compression Index, Expansion Index and Permeability Coefficient of Bentonite from Micro-Structural Point of View",* Journal of Civil and Environmental Engineering 45(4) (2015) 7-17. (In Persian)
[42] Eren E., Afsin B., *"An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study"*, Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 682–691.
[43] Turer D., *"Effect of heavy metal and alkali contamination on the swelling properties of kaolinite"*, Department of Geological Engineering 52 (2006) 421–425.
[20] Chapman H.D., *"Cation exchange capacity",* In Black, C.A. (ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2. American Society of Agronomy, Madison, WI, (1965) 891-901.
[21] Allison L.E., Moodi C.D., *"Carbonates*", In Black, C.A. (ed), Methods of Soil Analysis. Part 2, American, Society of Agronomy, Madison, WI, (1962) 1379-1396.
[22] Thomas G.W., *"Soil pH and soil acidity*". In Sparks D.L., (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 3, 3rd Ed., American Society of Agronomy, Madison, WI, (1996) 475-490.
[23] Rhoades J.D., *"Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids",* In Sparks D.L., (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 3, 3rd Ed., American Society of Agronomy, Madison, WI, (1996) 417-436.
[24] Carter D.L., Mortland M.M., Kemper W.D., *"Specific surface"*, In: Klute, A. (ed.), Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, (1996) 413-423.
[25] Kunze G.W., Dixon J.B., *"Pretreatment for Mineralogical Analysis",* In: Klute A (ed). Methods of Soil Analysis. Part 1, 2nd edition. American society of agronomy, Madison, WI, (1986) 91-101.
[26] Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Shariatmadari H., *"Kinetic and isothermal studies of Cadmium sorption onto Bentonite and Zeolite"*, International Agrophysics 24 (2010) 253-259.
[27] Selim K.A., Tawil R.S., Khalek N.A., *"Heavy metals removal using surface modified Glauconite mineral",* International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy 1(5) (2016) 46-55.
[28] Hojati S., Landi A., Alekasiri H., "*Assessment of sepiolite ability to reduce Pb and Zn leaching from soil columns",* Journal of Agriculture Engineernig 36 (1) (2012) 13-23. (In Persian)
[29] Vieira M.G.A., Neto A.F.A., Silva M.G.C., *"Cu (II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems"*, Journal Materials Research 15 (2011) 1439-1451.
[30] Erdem E., Karapinar N., Donat R., *"The removal of heavy metal cations by natural zeolites"*, Journal of Colloid and Interface Science 280 (2004) 309–314.
[31] Vieira M.G.A., Neto A.F.A., Gimenes M.L., Silva M.G.C., *"Sorption kinetics and equilibrium for the removal of Nickel ions from aqueous phase on bentonite clay",* Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 362–371.
[32] Sharifipour F., Landi A., Anjel F.K., *"The comparison of Iranian sepiolite and zeolite ability*